



IFW

Attorney's Docket No.: 006854.P001

Patent

## IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Patent Application of: )  
)  
Zhanyuan Hao, et al. )  
) Examiner: Not Yet Assigned  
Application No.: 10/705,421 )  
) Art Unit: Not Yet Assigned  
Filed: November 10, 2003 )  
)  
For: A METHOD FOR PREPARING A )  
CHLORINE DIOXIDE BLOCK- )  
REMOVING AGENT IN OIL WELLS )  
\_\_\_\_\_ )

Commissioner for Patents  
P.O. Box 1450  
Alexandria, VA 22313-1450

TRANSMITTAL OF PRIORITY PAPERS

Dear Sir:

In support of the claim for priority under 35 U.S.C. § 119, Applicant  
encloses herewith a certified copy of the priority foreign application listed below:

| <u>Serial No.</u> | <u>Date of Application</u> | <u>Country</u> |
|-------------------|----------------------------|----------------|
| 02146452.9        | 11/08/2002                 | P.R. China     |

First-Class Certificate of Mailing

I hereby certify that this correspondence is being deposited with the United States Postal Service as first-class mail with sufficient postage in an envelope addressed to the Assistant Commissioner for Patents, Washington, D.C., 20231 on

June 22, 2004

Date of Deposit

Linda K. Brost

Name of Person Mailing Correspondence

Linda K. Brost

Signature

June 22, 2004

Date

If there are any additional charges, please charge Deposit Account No. 02-2666.

Respectfully submitted,

BLAKELY, SOKOLOFF, TAYLOR & ZAFMAN LLP

Dated: June 22, 2004



---

André M. Gibbs

Reg. No. 47,593

12400 Wilshire Boulevard  
Seventh Floor  
Los Angeles, California 90025  
(408) 720-8300

# 证 明

本证明之附件是向本局提交的下列专利申请副本

申 请 日： 2002.11.08

申 请 号： 02146452.9

申 请 类 别： 发明

发明创造名称： 油田井下合成二氧化氯解堵剂及其解堵方法

申 请 人： 郝占元、郝东

发明人或设计人： 郝占元、郝东

中华人民共和国  
国家知识产权局局长

王 荣 川

2004 年 3 月 8 日

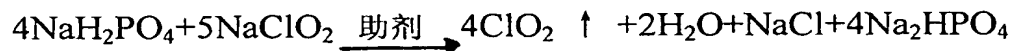
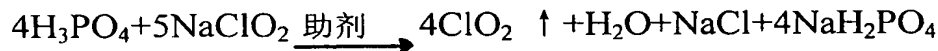
1. 一种油田井下合成二氧化氯解堵剂及其解堵方法,其特征为:

第一步: 将以亚氯酸钠 (也可是氯酸钠或稳定性二氧化氯) 为主要原料的主剂, 加入主剂溶解罐 (1) 内, 根据设定的井下生成二氧化氯浓度的大小, 按比例用水充分溶解, 备用;

第二步: 将以磷酸 (也可以是一元、二元、三元酸以及在水溶液中可产生氢离子的各种酸式盐类) 为主要原料的添加剂溶液加到添加剂槽 (2) 内, 备用;

第三步: 启动高压注入泵 (3) 和添加剂溶液泵 (7), 通过高压注入泵的上水管线 (4) 将并联的主剂溶解罐 (1) 内的溶液和添加剂槽 (2) 内的添加剂, 按比例快速进入注入泵 (3) 加压后, 通过高压注入泵 (3) 的出水管线 (5) 注入油 (水) 井 (6) 井下, 使主剂和添加剂在井下反应生成二氧化氯解堵剂;

解堵剂的主要化学反应方程式为:



2. 根据权利要求 1 所述的油田井下合成二氧化氯解堵剂及其解堵方法, 其特征在于所述的在井下生成二氧化氯水溶液的浓度控制在 200mg/L 至 5000mg/L 之间。

3. 根据权利要求 1 所述的油田井下合成二氧化氯解堵剂及其解堵方法, 其特征在于所述的主剂溶液和添加剂溶液按比例混合 (包括手动和自动), 混合可以在高压注入泵上水管线的任何部位, 包括上水管线的入口处。

4. 根据权利要求 1 所述的油田井下合成二氧化氯解堵剂及其解堵方法, 其特征在于:

(1) 主剂的主要原料是亚氯酸钠, 也可以是氯酸钠和稳定性二氧化氯 (包

括固态和液态两种);

(2) 以磷酸为主要原料的添加剂, 其溶液中的氢离子 ( $H^+$ ) 是生成二氧化氯的必要组份。所以添加剂中的酸也可以是一元酸, 如盐酸、氢氟酸、氨基磺酸、蚁酸、乳酸、醋酸等; 二元酸, 如草酸、酒石酸等; 三元酸, 如柠檬酸等, 以及在水溶液中能产生氢离子 ( $H^+$ ) 的各种酸式盐类, 如硫酸氢钠、酒石酸氢钠等。

本发明涉及一种由主剂和添加剂在油田井下合成二氧化氯解堵剂及其解堵方法，属于石油化工领域。

采油工业是一门多学科复杂的系统工程，保持注水井和油井的畅通，使水不断注入，原油不断被驱替出来，是采油工程的中心环节。但油、水井却常常被堵塞。堵塞物大致有四种：一是无机盐（碳酸盐、硅酸盐等）；二是生物菌团；三是微生物菌体还会引起钢材的腐蚀，生成硫化亚铁并进入油层产生堵塞；四是在钻井、压井、修井、压裂和堵水调剖等施工过程中，以及三次采油聚合物驱等都要大量使用各类高分子聚合物，都会在不同程度上对地层渗透性造成损害，形成堵塞。

目前，普遍采用的酸化解堵工艺中使用的酸液对地层矿物和常规无机堵塞物具有不同程度的溶蚀能力，能够解除绝大部分无机物对地层造成的渗透性损害。但对聚合物堵塞、生物堵塞解堵效果很差，甚至根本不起作用。

据有关文献介绍，美国等国家在八十年代末即将二氧化氯技术应用于油田的解堵开发中，增产、增注效果显著。我国亦于九十年代，许多油田和科研院校都投入了大量人力、物力进行研究，但是，都由于二氧化氯气体逸出有爆炸的危险，对人体易造成伤害，加之二氧化氯的强氧化作用对油田的设备和管道腐蚀问题难以解决，所以在我国一直未能进入现场应用。

本发明的目的在于克服上述已有技术的不足和缺陷，通过特定的方法和配方使二氧化氯在井下按设定的技术参数逐渐生成。从而利用二氧化氯的强氧化性能，使聚丙烯酰胺、田菁胶、胍胶等高分子聚合物氧化分解，粘度下降，流动性变好而易于排出；还可以迅速杀灭各种生物菌体，达到油、水井解堵的目的。

解堵剂主剂水溶液和添加剂溶液同时注入到井下时，按照设定的数量合成足够浓度的二氧化氯的方法，不会产生气体逸出，不会对人体造成伤害或发生爆炸，使用简单，安全可靠；因其产生的二氧化氯具有可控性，在一定时间内，

有效地释放出二氧化氯，提高了解堵半径，大大降低了二氧化氯对设备和管道的腐蚀。

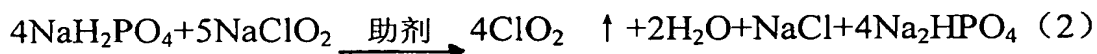
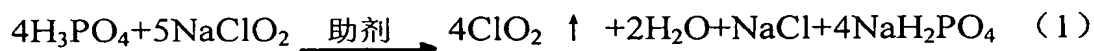
本发明油田井下合成二氧化氯解堵剂及其解堵方法是这样实现的。

第一步：主剂是以亚氯酸钠为主要原料，也可采用稳定性二氧化氯（包括液态和固态）或氯酸钠。配以辅料有防膨剂如氯化钾、氯化氨等；缓蚀剂如磷酸三钠、氢氧化钠、三聚磷酸钠等。产品为白色或微黄粉状。

第二步：添加剂以磷酸为主，也可是盐酸、氢氟酸、氨基磺酸、蚁酸等一元酸；也可以是硫酸、酒石酸、草酸等二元酸；也可以是柠檬酸等三元酸；以及在溶液中可以产生氢离子（H<sup>+</sup>）的酸式盐类。辅助原料有醋酸、碳酸氢钠、非离子表面活性剂等，用水溶解。

第三步：解堵方法，将主剂加入主剂溶解罐内，用水进行充分溶解，备用。将添加剂倒入添加剂槽内，备用。将主剂溶解罐和添加剂槽用管道并联，接至高压泵的上水管线；高压泵的出水管线和油井相连接。解堵作业时启动高压泵，主剂溶液和添加剂通过高压泵上水管线按比例混配，经高压泵混合、加压后快速注入井下。主剂和添加剂在井下发生化学反应，逐步生成二氧化氯，从而利用二氧化氯的强氧化性能，使聚丙烯酰胺、田菁胶、胍胶等各种高分子聚合物氧化分解，粘度下降，流动性变好，易于排出；同时，二氧化氯还能快速杀灭硫酸盐还原菌、腐生菌、铁细菌等微生物菌体，从而达到解除聚合物和生物堵塞的目的。

主剂和添加剂的主要化学反应方程式为：



主剂中亚氯酸钠的含量是根据设定在井下所需二氧化氯的含量，及上述（1）（2）反应方程式计算决定的。

添加剂中磷酸含量是根据主剂中亚氯酸钠的含量，及上述（1）（2）反应方程式计算决定的。

在井下生成二氧化氯的浓度是根据聚合物的不同及微生物堵塞的程度由油田现场分析确定的。

每口井作业时，所需注入的解堵剂总量应根据下式计算

$$W_{\text{总量}} = \pi R^2 \cdot r \cdot H$$

W ---所需解堵剂溶液总量

R ---解堵半径

H ---油层厚度

r ---油层孔隙度

解堵剂在井下生成二氧化氯的浓度控制在 200mg/L 至 5000mg/L。

二氧化氯的浓度太低会影响解堵效果，浓度太高会影响施工安全。

下面结合油田井下合成二氧化氯解堵剂及其解堵方法的操作流程图来进一步加以证明。（见附图）

图中：1. 主剂溶解罐      2. 添加剂槽      3. 高压注入泵  
4. 高压注入泵上水管线    5. 高压注入泵出水管线  
6. 油（水）井    7. 添加剂溶液泵      8. 添加剂流量计

油田井下合成二氧化氯解堵剂及其解堵方法的具体操作如下：

第一步：将主剂根据现场设计用量加入主剂溶解罐（1）中，按比例加水充分溶解后，备用。

第二步：将添加剂按设计用量倒入添加剂槽（2）中，备用。

第三步：将主剂溶解罐（1）和添加剂槽（2）用管道并联后接至高压注入泵上水管线（4）。

第四步：将高压注入泵（3）的高压注入泵出水管线（5），接至油（水）井（6）。

第五步：同时启动高压注入泵（3）和添加剂溶液泵（7），主剂溶解罐（1）中的主剂溶液和经过添加剂流量计（8）控制的添加剂槽（2）中的添加剂混合进入高压注入泵上水管线（4），经高压注入泵（3）加压后，通过高压注入泵出



10  
线(5), 注入油(水)井(6)。

第六步: 当解堵剂按设计总用量全部注入井下后, 再用顶替液将井筒中的解堵剂溶液全部挤入油层。关井, 解堵剂在井下反应解堵, 至此解堵作业全部完成, 交采油厂管理。

普通油(水)井关井 24 小时都反排, 反排后即可投入正常使用。反排是采油厂采油工的任务。

由于二氧化氯的合成主要是在井下完成的, 所以可避免二氧化氯气体逸出对人体造成伤害, 及产生爆炸的危险。同时也减轻了强氧化剂二氧化氯对油田设备和管道的腐蚀, 完全可以达到腐蚀速率 $<15\text{mg}/\text{m}^2\cdot\text{h}$ 的要求。

实施例: 胜利油田 F26—6 低渗透率油井, 堵塞后几次酸化解堵无效(不出油), 关井长达一年零四个月。油田现场工程师认为, 堵塞物虽有部分无机盐类, 但主要是在近井底地带的聚丙烯酰胺和生物菌团造成的。于是决定采用本发明研究的油田井下合成二氧化氯解堵剂及其解堵方法即: HRS 解堵剂及其解堵方法, 同油田常规酸化相结合, 分段打注塞解堵。用土酸降解无机盐堵塞物, 用 HRS 解堵剂降解聚合物堵塞。在油田室内评价的基础上, 现场分析认为 HRS 解堵剂在井下合成二氧化氯的浓度应为  $1000\text{mg}/\text{L}$ — $1200\text{mg}/\text{L}$ 。由二氧化氯的浓度根据反应方程(1)和(2)计算出了 HRS 解堵剂主剂溶液中亚氯酸钠的含量, 以及与之对应的添加剂中磷酸的含量。

采油工程师根据油层的厚度、孔隙度、解堵半径及计算公式, 确认 F26—6 井解堵需用土酸  $15\text{m}^3$ , HRS 解堵剂溶液  $15\text{m}^3$ 。HRS 溶液由其主剂(白色粉状)用  $30\text{kg}$  配  $1\text{m}^3$ , 用水溶解而成。添加剂则按  $1\text{m}^3$  主剂溶液加  $20\text{kg}$  添加剂, 通过添加剂流量计控制连续均匀地和主剂溶液一同进入井下。

1999 年 7 月 10 日, 采用本发明研究的解堵方法, 对 F26—6 井实施解堵作业后, 产液量由不出液上升到初期日产 4.5 吨, 一年内累计增油达 1011 吨。解堵效果见附表。

| F26-6 井解堵效果统计 |    |          |     |     |  |
|---------------|----|----------|-----|-----|--|
| 年             | 月  | 动液面      | 液量  | 含水  | 备注   |
| 1998          | 2  | 2096     | 0.5 | 0.5 |  |
|               | 3  | 230(静液面) |     | 0.5 | 间关   |
|               | 4  |          |     |     | 4—6 月间关  |
|               | 6  | 1870     | 4   |     | 检泵   |
|               |    |          |     |     | 7—1999 年 6 月间关最高静液面 210 米  |
| 1999          | 6  |          |     |     | 星源作业队冲砂液量 40 方,打捞 3 根油管,刮管 3356.6,7—10 日 HRS 复合解堵剂酸化解堵,下泵 44/2099。 |
|               | 7  | 2029     | 4.5 | 0.5 | 44/2099  |
|               | 8  | 1958     | 3.5 | 0.5 |  |
|               | 9  | 2010     | 3.1 | 0.5 |  |
|               | 10 | 372(静)   | 2.4 | 0.5 | 水洗井 30 方,油管 39 断,检管。44/2074  |
|               | 11 | 1971     | 2.8 | 0.5 |  |
|               | 12 | 2028     | 2.1 | 0.5 |  |
| 2000          | 1  | 2001     | 2.3 | 0.5 |  |
|               | 2  | 1768     | 2.6 | 0.5 |  |
|               | 3  | 1845     | 3.6 | 0.5 |  |
|               | 4  | 2033     | 3.5 | 0.5 | 5—11 日检泵   |
|               | 5  | 2068     | 3.3 | 0.5 |  |

注：以上是由胜利油田提供的。

